

Hair growing toiletry - contains specified sugar fatty acid ester

Patent Number : **JP09175946**

International patents classification : A61K-007/06

• **Abstract :**

JP09175946 A The cosmetic contains sugar fatty acid ester of formula: $[aA(OH)_b-c-1-(OR_2)_d-O-R_1]-(OCOR_3)_c$ (1) having acyl group with odd number of carbon chain length as effective component, where aA = sugar skeleton with a structure of removing hydroxyl groups from a condensate of monosaccharide A of carbon number 5 or 6 with a deg. of polymerisation a (a = a least 1); (OH)_{a-c-1} means that (c+1) number of OH groups among b number of OH groups linked with sugar skeleton expressed by aA is concerned with reaction; R₁ = 1-22C monovalent hydrocarbon group; R₂ = 2-4C lower alkylene group; d = 0-20; $-(OR_2)_d-O-R_1$ means linkage with anomalous carbon of sugar skeleton expressed by aA; R₃ = aliphatic group having even number of carbon chain length; and (OCOR₃) means than c number of R₃ link with carbon atom of the sugar skeleton other than anomalous carbon through carboxyl group. (Dwg.0/0)

• **Publication data :**

Patent Family : JP09175946 A 19970708 DW1997-37 A61K-007/06 8p * AP: 1995JP-0350266 19951222

Priority n° : 1995JP-0350266 19951222

Covered countries : 1

Publications count : 1

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (LIOY) LION CORP

• **Accession codes :**

Accession N° : 1997-399396 [37]

Sec. Acc. n° CPI : C1997-128412

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: A12-V04A D08-B03
E07-A02D E07-A02H

Derwent Classes : A25 A96 D21 E17

Compound Numbers : 9737-B9601-U
9737-B9602-U

• **Update codes :**

Basic update code : 1997-37

THIS PAGE BLANK (USPTO)

XP-002237618

AN - 1997-399396 [37]

AP - JP19950350266 19951222

CPY - LIOY

DC - A25 A96 D21 E17

FS - CPI

IC - A61K7/06

MC - A12-V04A D08-B03 E07-A02D E07-A02H

M3 - [01] F012 F013 F014 F015 F016 F019 F113 F123 F199 H401 H402 H403 H404

H405 H421 H422 H423 H424 H481 H482 H5 H521 H522 H523 H581 H582 H583

H584 H589 H8 J0 J011 J012 J013 J014 J2 J221 J222 J271 J272 J273 K0

L660 L699 L8 L810 L819 L821 L822 L823 L824 L831 M126 M129 M141 M149

M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226

M231 M232 M233 M262 M272 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M321

M322 M323 M331 M332 M333 M340 M342 M373 M383 M391 M392 M393 M413 M510

M521 M522 M523 M530 M540 M781 M903 M904 P930 Q254; 9737-B9601-U

- [02] F012 F013 F014 F015 F016 F123 H4 H403 H422 H423 H481 H5 H521 H8

J0 J011 J2 J221 J271 K0 L8 L814 L815 L816 L821 L831 M210 M211 M212

M213 M214 M220 M222 M225 M231 M262 M272 M281 M311 M321 M342 M373 M391

M413 M510 M521 M530 M540 M781 M903 M904 P930 Q254; 9737-B9602-U

PA - (LIOY) LION CORP

PN - JP9175946 A 19970708 DW199737 A61K7/06 008pp

PR - JP19950350266 19951222

XA - C1997-128412

XIC - A61K-007/06

AB - J09175946 The cosmetic contains sugar fatty acid ester of formula:
aA(OH)b-c-1-(OR2)d-O-R1)-(OCOR3)c (1) having acyl group with odd
number of carbon chain length as effective component, where aA = sugar
skeleton with a structure of removing hydroxyl groups from a
condensate of monosaccharide A of carbon number 5 or 6 with a deg. of
polymerisation a (a = a least 1); (OH)a-c-1 means that (c+1) number of
OH groups among b number of OH groups linked with sugar skeleton
expressed by aA is concerned with reaction; R1 = 1-22C monovalent
hydrocarbon group; R2 = 2-4C lower alkylene group; d = 0-20;
(-OR2)d-O-R1) means linkage with anomalous carbon of sugar skeleton
expressed by aA; R3 = aliphatic group having even number of carbon
chain length; and (OCOR3) means than c number of R3 link with carbon
atom of the sugar skeleton other than anomalous carbon through
carboxyl group.

- (Dwg.0/0)

CN - 9737-B9601-U 9737-B9602-U

IW - HAIR GROW TOILETRY CONTAIN SPECIFIED SUGAR FATTY ACID ESTER

IKW - HAIR GROW TOILETRY CONTAIN SPECIFIED SUGAR FATTY ACID ESTER

NC - 001

OPD - 1995-12-22

ORD - 1997-07-08

PAW - (LIOY) LION CORP

TI - Hair growing toiletry - contains specified sugar fatty acid ester

A01 - [001] 018 ; D82 D83 D84 D50 ; P0975-R P0964 F34 D01 D10 ; M9999

M2153-R ; M9999 M2200 ;

- [002] 018 ; Q9999 Q9187 Q9165 ; B9999 B5094 B4977 B4740 ; ND01 ;

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-175946

(43) 公開日 平成9年(1997)7月8日

(51) Int.Cl.⁹

A 6 1 K 7/06

識別記号

庁内整理番号

F I

A 6 1 K 7/06

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平7-350266

(22) 出願日

平成7年(1995)12月22日

(71) 出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72) 発明者 三宅 博

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72) 発明者 岩尾 修司

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72) 発明者 肥後 盛明

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

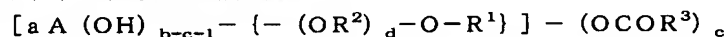
(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

(54) 【発明の名称】 養毛剤

(57) 【要約】 (修正有)

ルを有効成分として含有する養毛剤。

【解決手段】 一般式 (I) で表される糖脂肪酸エステ



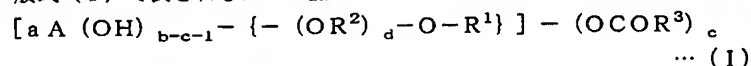
(式中、a Aは単糖Aが糖重合度a (1以上の数)で縮合したものからそこに含まれる水酸基を除いた糖骨格を示す。(OH)_{b-c-1}は上記糖骨格に結合するb個の水酸基のうち(c+1)個の水酸基が反応に関与していることを示す。R¹はC1~22の一価炭化水素基、R²はC2~4の低級アルキレン基、dは0~20の数を示し、{-(OR²)_d-O-R¹}は上記糖骨格のアノメ

リック炭素に結合している。R³は偶数の炭素鎖長を有する脂肪族基を、Cは上記糖骨格のアノメリック炭素以外の炭素原子とc (1以上の数)個結合していることを示す。)

【効果】 上記の糖脂肪酸エステル配合の育毛剤は、育毛効果に優れると共に、べたつき感や頭皮に対するマイルド感を大幅に改良できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（I）で表されるアシル基の



（式中、a Aは炭素数5又は6の単糖Aが糖重合度aで縮合したものからそこに含まれる水酸基を除いた糖骨格を示し、ここにaは1以上の数を示す。（OH）_{b-c-1}はa Aで示される糖骨格に結合するb個の水酸基のうち（c+1）個の水酸基が反応に関与していることを示す。R¹は炭素数1～22の一価炭化水素基を示し、R²は炭素数2～4の低級アルキレン基を示し、dは0～20の数を示し、{-(OR²)_d-O-R¹}はa Aで示される糖骨格のアノメリック炭素に結合することを示す。R³は偶数の炭素鎖長を有する脂肪族基を示し、(OCOR³)_cはR³がカルボキシル基を介してa Aで示される糖骨格のアノメリック炭素以外の炭素原子とc個結合していることを示し、ここにcは1以上の数を示す。）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、育毛効果が高く、エタノール又は含水エタノールに対する溶解性、安定性に優れ、頭皮に対するマイルド性も高く、使用感触の良好な養毛剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来より、養毛剤などの毛髪用化粧料には、養毛、育毛効果が期待される各種の薬効成分が配合されている。薬効成分としては、例えばビタミンE等のビタミン類、セリン、メチオニン等のアミノ酸類、アセチルコリン誘導体等の血管拡張剤、紫根エキス等の抗炎症剤、エストラジオール等の女性ホルモン剤、セファランチン等の皮膚機能亢進剤、パントテン酸銅等のメラニン合成触媒剤、サリチル酸等の角質溶解剤等が配合され、脱毛症の予防及び治療に用いられている。

【0003】また、脂肪酸又はその誘導体を養毛剤等の毛髪用化粧料に配合した例としては、オリーブ油、ヒマシ油等の天然植物油或いはステアリン酸を製品の物性を改善する目的で配合した例がある。しかし、これらのほとんど全てが偶数の炭素鎖長を有する脂肪酸である。従って、従来の市販品においては、炭素数が奇数の脂肪酸又はその誘導体を養毛・育毛を目的として毛髪用化粧料に配合した例はない。なおまた、毛髪用化粧料に配合される高級アルコールに関しても、これまでに市販されているものは、いずれも偶数鎖長の炭素を有するアルコール又はその誘導体であり、奇数鎖アルコールを育毛成分として使用した例はない。

【0004】これに対し、特開昭59-27809号公報によれば、炭素数が奇数の脂肪酸又はその誘導体は、偶数鎖長のものとは異なり、養毛・育毛効果を有するこ

炭素鎖長が奇数個である糖脂脂肪酸エステルを有効成分として含有することを特徴とする養毛剤。

とが見い出され、これらを有効成分とする育毛剤が提案された。しかしながら、この場合の育毛剤は、その使用感触を向上しつつ低温安定性を図ることが未だ十分満足されていないものであった。

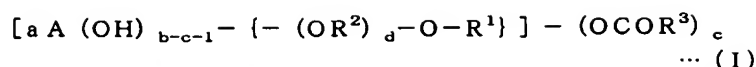
【0005】一般に、養毛・育毛を目的とした毛髪用化粧料は、透明液状の製品が多いが、これは有効成分の経皮吸収性を高めるためにも必要と思われる。即ち、有効成分の化学構造によっては、低温で白濁又は結晶状態で析出するという不都合を生じ、そのため、育毛効果の低下も懸念される。また、商品価値上、冬季における-5℃程度の低温から真夏における40℃又はそれ以上の高温下の保管条件においても安定であること、即ち、白濁や結晶析出を生じるものではないことが必要である。前記した公知の育毛剤の場合、このような点では未だ不満足のものであった。そこで、特開昭61-15815号公報によれば、特開昭59-27809号公報に記載の有効成分の他にHLB値が10以下の非イオン界面活性剤を可溶化剤として系内に共存させることにより、低温での保存安定性において満足するものができたとの提案がある。しかしながら、前記記載の有効成分は単独では依然として低温での保存安定性において特に含水系では未だ満足できるものではなかった。また、前記記載の有効成分は、いずれも脂溶性が高く、配合可能な剤型として制限を受け易く、例えば、使用時の感触としてべたつき感やマイルド感などの点で改良が必要であるといった問題点もあった。

【0006】従って、本発明の目的は養毛効果が高いことは勿論、エタノールや含水エタノールに対する溶解性及び安定性に優れ、しかも頭皮に対するマイルド性も高く、使用感触の良好な養毛剤を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、このような目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、親水基として糖類、特にグルコシド類を用いた新規な奇数の炭素鎖長を有する糖脂脂肪酸エステルを養毛剤の有効成分として用いることにより、有効性の向上は勿論のこと、種々の配合組成中で添加剤を加えることなく安定配合が可能になり、更には、べたつき感や頭皮に対するマイルド感を大幅に改良することに成功し、本発明をなすに至った。

【0008】即ち、本発明は、下記一般式（I）で表されるアシル基の炭素鎖長が奇数個である糖脂脂肪酸エステルを有効成分として含有することを特徴とする養毛剤を提供する。



(式中、 a A は炭素数5又は6の単糖 A が糖重合度 a で縮合したものからそこに含まれる水酸基を除いた糖骨格を示し、ここに a は1以上の数を示す。 $(OH)_{b-c-1}$ は a A で示される糖骨格に結合する b 個の水酸基のうち $(c+1)$ 個の水酸基が反応に関与していることを示す。 R^1 は炭素数1~22の一価炭化水素基を示し、 R^2 は炭素数2~4の低級アルキレン基を示し、 d は0~20の数を示し、 $\{-(OR^2)_d - O - R^1\}$ は a A で示される糖骨格のアノメリック炭素に結合することを示す。 R^3 は偶数の炭素鎖長を有する脂肪族基を示し、 $(OCOR^3)_c$ は R^3 がカルボキシル基を介して a A で示される糖骨格のアノメリック炭素以外の炭素原子と c 個結合していることを示し、ここに c は1以上の数を示す。)

【0009】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明の養毛剤で用いる有効成分は上記一般式(I)で示される糖脂肪酸エステルである。ここで、使用する糖は後述する通りであり、 a は1以上の数であるが、好ましくは1~3である。また、上記定義において、 $(c+1)$ 個の水酸基が反応に関与しているということは、糖骨格に結合する b 個の水酸基のうちアノメリック炭素に結合する水酸基1個と $(OCOR^3)$ と反応するアノメリック炭素以外の炭素に結合する水酸基 c 個、合計 $(c+1)$ 個の水酸基が反応に関与していることを意味する。なお、 $b \geq c+1$ であり、 $c+1$ は好ましくは b の15~80%である。また、 R^1 は後述するアルコールに由来するものであり、 $OCOR^3$ は後述する脂肪酸に由来するものである。この場合、 R^1 は好ましくは1~22の炭素数を有し、 R^3 は炭素数2~22(但し奇数を除く)であるアルキル基、アルケニル基等の脂肪族一価炭化水素基である。

【0010】上記一般式(I)で表されるアシル基が奇数の炭素鎖長を有する糖脂肪酸エステルは、糖類とアルコール類よりグリコシド類を調製した後、奇数脂肪酸類を反応させることにより合成することができる。

【0011】糖類とアルコール類よりグリコシド類を調製する方法としては、化学的に酸触媒を用いる方法と生物化学的に酵素を触媒とする方法を用いることができる。

【0012】化学的に酸触媒を用いる方法としては、糖類とアルコール類のモル比を1/1~1/100、好ましくは1/2~1/10とし、必要に応じて有機溶媒を用い、塩酸、硫酸等の鉱酸又はクエン酸、 p -トルエンスルホン酸等の有機酸、カチオン交換樹脂等の固体酸を触媒として、糖類に対して0.01~10モル%又は重量比で0.001~10%添加し、反応温度は80~250℃、好ましくは90~180℃で、減圧下で反応時間1~10時間にて反応を行い、反応液を中和後、蒸

留、抽出、カラムクロマトグラフィー等により精製し、所定のグリコシドを得る方法を採用することができる。

【0013】一方、生物化学的に酵素を触媒とする方法としては、触媒として糖質加水分解酵素であるグリコシダーゼを用いてグリコシドを調製することができる。反応条件としては、糖類とアルコール類のモル比を1/1~1/100、好ましくは1/2~1/10とし、反応溶媒として水又は水/有機溶媒を用い、系内の水分量を制御し、 pH は3~11、好ましくは4~9で、 α -グルコシダーゼ、 β -グルコシダーゼ、 β -ガラクトシダーゼ、 β -フルクトフラノシダーゼ等のグリコシダーゼを酵素原体或いは担体に固体化させたものを用いて反応に使用する。酵素は糖類に対して重量比で0.01~100%添加し、反応温度は10~100℃、好ましくは30~70℃で、反応時間1~48時間にて反応を行い、同様に、反応液から溶媒を留去し、蒸留、抽出、カラムクロマトグラフィー等により精製し、グリコシドを得る方法を採用することができる。

【0014】ここで、糖類として具体的には、炭素数5又は6の単糖としてアラビノース、リボース、キシロース、キシリロース、リブロース、グルコース、ガラクトース、フルクトース、マンノース、ソルボース、タロース、フコース、グルコヘプトース、セドヘプトロース、マンノヘプトロース、グルコヘプトロース等を、オリゴ糖としてショ糖、マルトース、ラクトース、トレハロース、セロビオース、イソマルトース、ゲンチビオース、ラミナリビオース、キシロビオース、マンノビオース、マルトトリオース、セロトリオース、マンニトリオース、マルトテトラオース、 α -、 β -、 γ -シクロデキストリン等を、多糖類としてセルロース、ヘミセルロース、デンプン、イヌリン、デキストン、デキストラン、キシラン等を挙げることができる。

【0015】アルコール類としては、直鎖及び分岐アルコールとして、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール、ヘキサデカノール、ヘプタデカノール、オクタデカノール、ノナデカノール、メチルペンタノール、メチルヘキサノール、メチルヘプタノール、メチルオクタノール、メチルデカノール、メチルウンデカノール、メチルトリデカノール、メチルヘプタデカノール、エチルヘキサノール、エチルオクタノール、エチルデカノール、エチルドデカノール、2-ヘプタノール、2-ノナノール、2-ウンデカノール、2-トリデカノール、2-ペンタデカノール、2-ヘプタデカノール、2-ブチルオクタノール、2-ヘキシルオクタノール、2-オクチルオクタノール、2-ヘキシルデ

カノール、2-オクチルデカノール等を、アルケノールとして、ヘキセノール、ヘプテノール、オクテノール、ノネノール、デセノール、ウンデセノール、ドデセノール、トリデセノール、テトラデセノール、ペンタデセノール、ヘキサデセノール、ヘプタデセノール、オクタデセノール、リノレイルアルコール、2-ヘキセン-1-オール、2-ヘプテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール等を、アルキルフェノールとして、オクチルフェノール、ノニルフェノール等を用いることができ、また前記のアルコールに炭素数2~4のアルキレンオキシドを付加した付加体等も使用し得る。なお、育毛の効果の点では、奇数の炭素鎖長のアルコールを使用することが好ましい。

【0016】このように糖類とアルコール類から得られるグリコシド類に対し、奇数の炭素鎖長を有する脂肪酸類を反応させることにより、一般式(I)で表される化合物を得ることができる。その際の合成法として、化学的に酸又は塩基触媒を用いる方法と生物化学的に酵素を触媒とする方法を用いることができる。

【0017】化学的に酸又は塩基触媒を用いる方法としては、グリコシド類と奇数の炭素鎖長を有する脂肪酸類のモル比を50/1~1/1、好ましくは10/1~2/1、もしくは1/1~1/50、好ましくは1/2~1/10で、仕込みのモル比をコントロールすることにより、エステル置換度を制御することができる。必要に応じて有機溶媒を用い、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、カチオン交換樹脂等の酸触媒又は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アニオン交換樹脂などの塩基触媒を糖類に対して0.01~10モル%又は重量比で0.001~10%添加し、反応温度は80~250℃、好ましくは90~180℃で、減圧下で反応時間1~10時間にて反応を行い、反応液を中和後、蒸留、抽出、カラムクロマトグラフィー等により精製し、一般式(I)で表される化合物を得ることができる。

【0018】また、生物化学的に酵素を触媒とする方法としては、触媒として脂質加水分解酵素であるリパーゼを用いて一般式(I)で表される化合物を調製することができる。反応条件としては、グリコシド類と奇数の炭素鎖長を有する脂肪酸類のモル比を1/1~1/100、好ましくは1/2~1/10で、必要に応じてtert-ブタノール、ヘキサン、ジアセチルアセトン、ピコリン、ビリジンなどの有機溶媒を用いることができる。触媒として用いられるリパーゼは、動植物、微生物起源のいずれのものも用いることができるが、供給性を考慮して微生物起源のものが好ましく、工業的に使用するためには耐熱性に優れたものが好ましい。また、使用形態は特に限定されるものではなく、酵素原体でも或いは担体に固体化させても良いが、工業的使用を考慮した場合、固定化された形態のものが好ましい。リパーゼを用いる方法はモノエステル選択性に優れ、モノエステル

含有率の高い一般式(I)で表される化合物の製造に適している。酵素はグリコシド類に対して重量比で0.1~50%添加し、反応温度は10~100℃、好ましくは30~70℃で、反応時間1~48時間にて反応を行う。同様に、反応液から溶媒を留去し、蒸留、抽出、カラムクロマトグラフィー等により精製し、一般式(I)で表される化合物を得ることができる。

【0019】ここで、用いられる奇数の炭素鎖長を有する脂肪酸類は、飽和脂肪酸であっても不飽和脂肪酸であってもよい。不飽和脂肪酸は、複数の二重結合を含んでもよく、シス、トランス等の構造異性体も含む。具体的には、プロパン酸、ペンタン酸、ヘプタン酸、ノナン酸、ウンデカン酸、トリデカン酸、ペンタデカン酸、ヘプタデカン酸、ノナデカン酸、ヘンイコサン酸、トリコサン酸、ペンタコサン酸、ヘプタコサン酸、ナノコサン酸、ヘントリアコンタン酸、トリトリアコンタン酸、トリメチルプロパン酸、2-メチルデカン酸、2-メチルドデカン酸、2-メチルテトラデカン酸、2-プロピルデカン酸、2-メチルオクタデカン酸、2-プロピルオクタデカン酸、2-ブチル-2-エチルノナン酸、2-ペンテン酸、2-ヘプテン酸、2-ノネン酸、9-ヘンデセン酸、2-トリデセン酸、2-ペンタデセン酸、2-ヘプタデセン酸、2-メチル-2-ブテン酸、2-メチル-2-ドデセン酸、プロピン酸、2-ペンチン酸、2-ヘプチン酸、8-トリデシン酸、2-ペンタデシン酸、2-ヘプタデシン酸、2,4-ペンタジエン酸等を含む。また、前記脂肪酸類の炭素鎖長1~3の低級アルコールとのエステル、グリセリンとのエステル、及び前記脂肪酸類のハロゲン化物等も含む。

【0020】糖類とアルコール類から得られるグリコシド類と奇数の炭素鎖長を有する脂肪酸類から得られる一般式(I)で表される糖脂肪酸エステルとして、具体的には、メチル-D-グルコシド-6-オ-トリデカノエイト、メチル-D-マンノシド-6-オ-ペンタデカノエイト、メチル-D-ガラクトシド-6-オ-ヘプタデカノエイト、メチル-D-キシロシド-5-オ-ペンタデカノエイト、メチル-D-フルクトシド-1,6-オ-ジペンタデカノエイト、メチル-D-マルトシド-6-オ-ペンタデカノエイト、エチル-D-グルコシド-6-オ-トリデカノエイト、エチル-D-マンノシド-6-オ-ペンタデカノエイト、エチル-D-ガラクトシド-6-オ-トリデカノエイト、エチル-D-フルクトシド-6-オ-ヘプタデカノエイト、エチル-D-マルトシド-6-オ-ペンタデカノエイト、プロピル-D-グルコシド-6-オ-ペンタデカノエイト、プロピル-D-マンノシド-6-オ-ペンタデカノエイト、プロピル-D-ガラクトシド-6-オ-2-メチルテトラデカノエイト、プロピル-D-フルクトシド-6-オ-ペンタデカノエイト、プロピル-D-マルトシド-6,6'-オ-ジペンタデカノエイト、ペンチル-D-グルコシ

ド-6-オトリデカノエイト、ヘプチル-D-グルコシド-6-オ-ノナネイト、ヘプチル-D-マンノシド-6-オ-ペンタデカノエイト、ノナニル-D-ガラクトシド-6-オ-2-メチル-2-ドデカノエイト等がある。また、ここでの記載でアノマーの記載を省略したが、 α 体、 β 体、及び α/β が任意の割合で含まれる混合体も含まれる。また、ここでは具体例としてモノエステル置換体を挙げたが、ジエステル体、トリエステル体等のポリエステル置換体も含まれる。

【0021】本発明の養毛剤は、上記糖脂肪酸エステルを育毛有効成分として含有するもので、養毛剤中の配合量は有効量、特に0.1~30重量%、より好ましくは1~10重量%とすることができる。この養毛剤は、毛髪用化粧料として常法に従って、養毛料、ヘアトニック、ヘアローション、ヘアリキッド等の種々の形態で用いることができる。本発明の養毛剤はその種類に応じ、前記有効成分のほか、補助成分として、慣用の種々のもの、例えば、多価アルコール、界面活性剤、油脂類等が配合され、更に薬効成分としてビタミン類、ホルモン類、血管拡張剤、アミノ酸類、抗炎症剤、皮膚機能亢進剤、角質溶解剤、保湿剤等の既知の養毛剤成分をも同時に配合し得る。

【0022】

【発明の効果】本発明の養毛剤は、その有効成分が上記一般式(1)で表される奇数の炭素鎖長を有する糖脂肪酸エステルであり、これは、育毛効果に優れると共に、単独でエタノール又は含水エタノール中での低温安定性(保存性)が著しく改善されたために、種々の配合組成中で添加剤を加えることなく安定配合が可能になり、べたつき感や頭皮に対するマイルド感を大幅に改良することができたものである。

【0023】

【実施例】以下、合成例及び実施例と比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0024】[合成例]

α -メチル-D-グルコシド-モノトリデカノエイトの合成

α -メチル-D-グルコシド194g(1モル)、n-トリデカン酸メチル22.8g(0.1モル)に水酸化ナトリウム0.2g(0.005モル)を加え、150℃、減圧下(30torr)で5時間反応させた。反応液に希塩酸を加え中和した。反応液の一部をGC分析した結果、モノエステル/ジエステルの比率は9/1であった。反応液をメチルイソブチルケトン/水にて抽出後、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより溶離液としてクロロホルム/メタノールを用いて分離すると、 α -メチル-D-グルコシド-モノトリデカノエイトが32.6g、収率80%で得られた。得られた化合物をNMR分析した結果、アシル基が非選択的に導

入されていることを確認した。

【0025】 α -メチル-D-マンノシド-6-オ-ペンタデカノエイトの合成

α -メチル-D-マンノシド19.4g(0.1モル)、n-ペンタデカン酸72.7g(0.5モル)をジアセトンアルコール300mlに加え、次いで固定化リパーゼsp-435(ノボ社製)を1.9g加えた後、70℃、減圧下(30torr)で10時間反応させた。反応後、反応液を濾過し、酵素を回収し、濾液をロータリーエバポレーターにて濃縮し、溶媒を除去した。この残渣をシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより溶離液としてクロロホルム/メタノールを用いて分離すると、 α -メチル-D-マンノシド-モノペンタデカノエイトが40g、収率96%で得られた。得られた化合物をNMR分析した結果、 α -メチル-D-マンノシド-6-オ-ペンタデカノエイトであることを確認した。

【0026】なお、下記実施例に示す他の糖脂肪酸エステルも上記と同様にして製造した。

【0027】[実施例1、比較例1]表1に示す成分のエタノール溶液及び表2に示す成分の含水エタノール溶液を調製し、下記①~③の評価を行った。結果を同表に示す。

【0028】①育毛効果評価法

体重約2.5kgのニュージーランドホワイต์種雄ウサギ6乃至8羽を1群として、背部を徐毛し、休止期に当たるウサギのみを実験に供した。休止期に当たるものの除毛した背部に被験試料を各0.2mlずつ、週2回、30日乃至60日間塗布し、休止期毛が成長期毛に変換するのに要する日数を調べた。結果を表1、表2に示す。なお、表中、促進日数とは、被験試料を含まないエタノールを塗布した場合に比べて、休止期毛から成長期毛への変換が何日間促進されたかを示すものである。

②低温安定性評価方法

被験試料約50gを透明ガラスびんに取り、-5℃の恒温機に保存して1ヶ月経日後、白濁又は結晶析出の有無を目視判定した。

○…透明、△…微量の結晶析出、×…白濁又は結晶析出

③使用感触評価方法

(1)べたつき感

被験試料5gを掌にとり頭皮に直接塗布し、被験者10名でべたつき感の有無について評価した。

○…被験者8~10名がべたつき感を感じなかった。

△…被験者4~7名がべたつき感を感じなかった。

×…被験者0~3名がべたつき感を感じなかった。

(2)マイルド感

被験試料5gを掌にとり頭皮に直接塗布し、被験者10名で頭皮に対するマイルド感について評価した。

○…被験者8~10名がマイルド感を感じた。

△…被験者4~7名がマイルド感を感じた。

×…被験者0～3名がマイルド感を感じた。

【表1】

【0029】

エタノール溶媒系

		配合量 (重量%)									
		比較例		実施例							
		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10
育毛成分	モノペンタデカン酸グリセリン	3	3								
	α -メチル-D-グルコシドモノトリデカノエイト			8							
	α -メチル-D-マンノシド6 α -ペンタデカノエイト				3						
	α -メチル-D-ガラクトシド6 α -ヘプタデカノエイト					3					
	α/β -エチル-D-グルコシド6 α -トリデカノエイト						3				
	α/β -エチル-D-マンノシド6 α -ペンタデカノエイト							3			
	α/β -プロピル-D-マンノシド6 α -ペンタデカノエイト								3		
	α/β -ベンチル-D-グルコシド6 α -トリデカノエイト									3	
	α/β -ヘプチル-D-グルコシド6 α -ノナネイト										3
添加剤	POB(B)ソルビットテトラオレート		3								
溶媒	99.5%エタノール	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
育毛効果	促進日数 (日)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	総合判定	著効	著効	著効	著効	著効	著効	著効	著効	著効	著効
低温安定性		×	○	○	○	○	○	○	○	○	○
使用感	べたつき感	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○
	マイルド感	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○

* $\alpha/\beta = 2:1$

【表2】

【0030】

エタノール/水溶液系

		配合量 (重量%)									
		比較例		実施例							
		No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16	No.17	No.18	No.19	No.20
育毛成分	モノペンタデカン酸グリセリン	3	3								
	α -メチル-D-グルコシドモノトリデカノエイト			3							
	α -メチル-D-マンノシド6- α -ペンタデカノエイト				3						
	α -メチル-D-ガラクトシド6- α -ヘプタデカノエイト					3					
	α/β -エチル-D-グルコシド6- α -トリデカノエイト						3				
	α/β -エチル-D-マンノシド6- α -ペンタデカノエイト							3			
	α/β -プロピル-D-マンノシド6- α -ペンタデカノエイト								3		
	α/β -ペンチル-D-グルコシド6- α -トリデカノエイト									3	
	α/β -ヘプチル-D-グルコシド6- α -ノナエイト										3
添加剤	POE(8)ソルビットテトラオレート		3								
溶媒	99.5%エタノール	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	精製水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
育毛効果	促進日数 (日)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	総合判定	著効	著効	著効	著効	著効	著効	著効	著効	著効	著効
低温安定性		×	○	○	○	○	○	○	○	○	○
使用感	べたつき感	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○
	マイルド感	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○

* $\alpha/\beta = 2:1$

【0031】〔実施例2〕下記に示す成分組成の各種毛用感触に優れていた。
髪用化粧料を調製した。いずれのものも低温安定性、使

【0032】

①養毛料

α -メチル-D-マンノシド-6- α -ペンタデカノエイト	3	%
酢酸dl- α -トコフェロール	0.2	
ジカプリル酸ピリドキシン	0.1	
パントテニルアルコール	0.5	
エチニルエステラジオール	0.0004	
サフラワー油	0.5	
感光素301号	0.005	
ビオチン	0.05	
センブリ抽出ペースト	0.01	
スウェルチノーゲン	0.01	
ヒノキチオール	0.1	
コハク酸	0.3	
香料	0.5	
99.5%エタノール	70	
精製水	残部	

計	100.0 %
【0033】	
②ヘアトニック	
α/β-エチル-D-グルコシド-6-ο-ウンデカノエイト	1.2 %
クロルキシレノール	0.1
ニコチン酸ベンジル	0.001
1-メントール	0.1
グリチルリチン酸モノアンモニウム	0.1
香料	0.5
99.5%エタノール	70
精製水	残部
計	100.0 %

【0034】	
③ヘアリキッド	
ポリオキシプロピレン (50) グリセリルエーテル	20 %
α/β-プロピル-D-ガラクトシド-6-ο-トリデカノエイト	1
サリチル酸ナトリウム	0.1
イソプロピルメチルフェノール	0.1
アロエ抽出液	0.1
カンショウコウ油	0.05
香料	0.5
99.5%エタノール	55
精製水	残部
計	100.0 %